

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-179880

(43)Date of publication of application : 12.07.1990

(51)Int.Cl.

C23C 18/00

(21)Application number : 63-335057

(71)Applicant : TOYO SANSO KK

(22)Date of filing : 29.12.1988

(72)Inventor : KOKETSU AKINORI  
KAMIOKA YASU HARU  
SEKI HISASHI

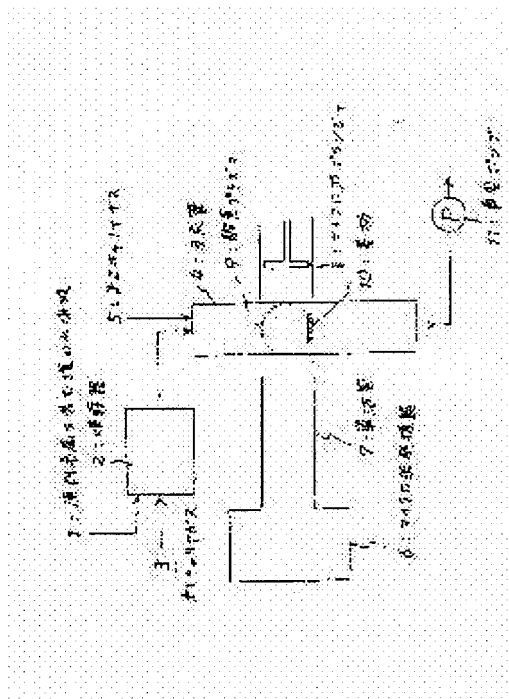
### (54) PRODUCTION OF THIN OXIDE CERAMIC SUPERCONDUCTING FILM

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin oxide ceramic superconducting film by a simple process by spraying an aq. soln. of salts contg. metals as starting materials, feeding the resulting mist into oxygen plasma and depositing formed oxide ceramic on a substrate.

CONSTITUTION: An aq. soln. 1 of salts contg. metals as starting materials is introduced into a sprayer 2 and sprayed by ultrasonic spraying or other method to form mist of about 0.3-2.0 $\mu$ m particle size. This mist is introduced into the upper part of a reaction tube 4 with a first carrier gas 3 and a second carrier gas 5 is also introduced into the upper part. At this time, gaseous oxygen for generating oxygen plasma is incorporated into one or both of the carrier gases 3, 6 and the tube 4

is evacuated by a vacuum pump 11. Microwaves from a microwave oscillator 6 are guided with a waveguide 7, passed through the tube 4 and returned to the tube 4 by a plunger 8 to generate oxygen plasma 9. A thin oxide ceramic film having superior superconducting characteristics is formed on a substrate 10 set under the oxygen plasma generating region with high productivity.



PAT-NO: JP402179880A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02179880 A  
TITLE: PRODUCTION OF THIN OXIDE CERAMIC  
SUPERCONDUCTING FILM  
PUBN-DATE: July 12, 1990

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KOKETSU, AKINORI  
KAMIOKA, YASU HARU  
SEKI, HISASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
TOYO SANSO KK N/A

APPL-NO: JP63335057  
APPL-DATE: December 29, 1988

INT-CL (IPC): C23C018/00  
US-CL-CURRENT: 505/809

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a thin oxide ceramic superconducting film by a simple process by spraying an aq. soln. of salts contg. metals as starting materials, feeding the resulting mist into oxygen plasma and depositing formed oxide ceramic on a substrate.

CONSTITUTION: An ag. soln. 1 of salts contg. metals as starting materials is introduced into a sprayer 2 and sprayed by ultrasonic spraying or other method to form mist of about 0.3-2.0 $\mu$ m particle size. This mist is introduced into the upper part of a reaction tube 4 with a first carrier gas 3

and a second carrier gas 5 is also introduced into the upper part. At this time, gaseous oxygen for generating oxygen plasma is incorporated into one or both of the carrier gases 3, 6 and the tube 4 is evacuated by a vacuum pump 11. Microwaves from a microwave oscillator 6 are guided with a waveguide 7, passed through the tube 4 and returned to the tube 4 by a plunger 8 to generate oxygen plasma 9. A thin oxide ceramic film having superior superconducting characteristics is formed on a substrate 10 set under the oxygen plasma generating region with high productivity.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-179880

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 18/00

識別記号 庁内整理番号  
7730-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)7月12日

審査請求 有 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化物セラミック系超電導薄膜の製造方法

⑰ 特 願 昭63-335057

⑱ 出 願 昭63(1988)12月29日

⑲ 発 明 者	額 綱	明 伯	東京都府中市幸町2-4-13 府中第三住宅2-103
⑲ 発 明 者	上 岡	泰 晴	東京都品川区小山1丁目9番13号 東洋酸素株式会社内
⑲ 発 明 者	関	寿	東京都府中市新町1-19-5 府中第二住宅2-502
⑳ 出 願 人	東洋酸素株式会社		東京都品川区小山1丁目9番13号
㉑ 代 理 人	弁理士 豊田 武久		外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物セラミック系超電導薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化物セラミック系超電導材料を構成する金属を含む塩の水溶液を噴霧化し、得られた霧状の液滴を酸素プラズマ中に供給して、その酸素プラズマ中もしくは酸素プラズマ近傍に配置された基板上に酸化物セラミック系超電導薄膜を生成させることを特徴とする酸化物セラミック系超電導薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は各種超電導機器や超電導素子、例えば超電導量子干渉計(SQUID)やジョセフソン素子、その他超電導線等として使用される超電導薄膜を製造する方法に関し、特に酸化物セラミック系の超電導材料からなる薄膜を形成する方法に関するものである。

従来の技術

各種超電導材料のうちでも、Y系複合酸化物やBi系複合酸化物のような酸化物セラミック系超電導材料は、臨界温度(T<sub>c</sub>)が高い高温超電導物質として近年注目を浴びている。

従来の酸化物セラミック系超電導材料の製造方法としては、超電導酸化物を構成する原料金属(例えばY等)を含む塩の水溶液を超音波噴霧器等により噴霧化し、その霧状の液滴を100～500℃に加熱した基板上に供給して塩を堆積させ、その塩が堆積した基板を空気あるいは酸素気流中で900～1000℃に加熱(アニール)することによって酸化物セラミック系超電導物質を合成する方法(例えばH. Kawai et al., JJAP 26 (1987) L 1740-L 1742)、あるいは原料金属を含む塩の水溶液を超音波噴霧器により噴霧して900～1000℃に加熱された抵抗加熱炉中に導入し、その炉内で酸化物セラミック系超電導物質の微粒子を合成し、その後その微粒子を集めて成形し、焼結する方法(例えばI. T. Kostas et al., Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1622; あるいはH. Tohge et al.,

JJAP 27 (1988) L 1086) などが知られている。

#### 発明が解決しようとする課題

前述のような従来の酸化物セラミック系超電導材料の製造方法のうち、前者の方法では噴霧による原料の堆積後、アニーリングを行なうことによってはじめて酸化物セラミック系超電導物質を生成することができ、また後者の方法では高温炉内への噴霧により超電導微粒子を生成させた後に微粒子の成形や焼結を施す必要があり、いずれの方法も多数のプロセスを必要とし、そのためコスト上昇を招かざるを得ない問題があった。

この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、極めて簡単なプロセスで酸化物セラミック系超電導薄膜を形成することができる、低コストで量産化可能な酸化物セラミック系超電導薄膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

この発明の酸化物セラミック系超電導薄膜の製造方法は、酸化物セラミック系超電導材料を構成する金属を含む塩の水溶液を噴霧化し、得られた

霧状の液滴を酸素プラズマ中に供給して、その酸素プラズマ中もしくは酸素プラズマ近傍に配置された基板上に酸化物セラミック系超電導薄膜を生成させることを特徴とするものである。

#### 作 用

酸素プラズマはその酸化性が極めて強く、そのため酸素プラズマ中に供給された原料金属塩水溶液の噴霧液滴は、ただちに酸化されて酸化物、すなわち超電導物質となるとともに、その酸素プラズマ中に配置された高温の基板上に堆積され、基板上に酸化物セラミック系の超電導薄膜が生成される。

ここで、原料金属塩水溶液の噴霧液滴は、基板上に到達する以前の段階で酸素プラズマによって酸化されて超電導物質微粒子となり、その超電導物質微粒子の状態では基板上に到達すること、あるいは基板上に到達した後に酸化が完了して基板上で超電導物質となることもある。いずれにしても原料金属塩の酸化による超電導物質の生成と基板上への堆積による薄膜生成とが一工程で連続的

もしくは同時的になされることになる。

#### 実 施 例

第1図にこの発明の方法を実施するための装置の一例を概略的に示す。

第1図において、原料金属を含む塩の水溶液1は噴霧器2に導入されて、超音波噴霧あるいは高速気流噴霧等により噴霧されて0.3～2.0 $\mu$ m程度の霧状の液滴となり、第1キャリアガス3によって石英等からなる反応管4の上部に導入される。またその反応管4の上部には別に第2キャリアガス5も導入される。ここで第1キャリアガス3と第2キャリアガス5とのうち、いずれか一方または双方には、酸素プラズマを生成させるための酸素ガスを含んでいるものとする。

一方反応管4の側方に配設されたマイクロ波発振器6により発振されたマイクロ波（例えば周波数2450 MHz）は、導波管7を介して反応管4内を通り、さらに反対側に配置されたマイクロ波プランジャ8により反射せしめられて再び反応管4内へ戻る。このようなマイクロ波によって前述の第

1キャリアガス3もしくは第2キャリアガス5に含まれる酸素ガスがプラズマ化し、反応管4内に酸素プラズマ9が発生せしめられる。なおこの酸素プラズマ発生領域内下部には基板10が配置されており、また反応管内は真空ポンプ11により減圧されている。

前述のようにして反応管4内に導入された原料金属の塩の水溶液の噴霧液滴は、酸素プラズマ9によって急速に酸化され、原料金属の酸化物が基板10上に析出される。すなわち酸化物セラミック系の超電導薄膜が基板10上に生成される。

なおここでは酸素プラズマ9はマイクロ波によって発生させるものとしたが、それに限るものではなく、高周波プラズマ発生装置等も利用できることはもちろんである。

また第1図中の例では基板10は酸素プラズマ発生領域内に配置して、酸素プラズマ9によって基板自体も加熱するものとしたが、場合によっては基板10は別の加熱源、例えば抵抗加熱ヒータ等によって加熱するようにしても良く、この場合は基

板10は酸素プラズマ領域の直下に配置しておくことができる。なお基板10の温度は800~1200℃程度になるように制御することが好ましい。

なおこの発明において製造する対象となる超電導薄膜は、要は酸化物セラミック系のものであれば良く、例えばY-Ba-Cu-O系酸化物(具体的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ など)、あるいはBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物(具体的には $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、あるいは $\text{Bi}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Cu}_4\text{O}_y$ など)、さらにはTl-Ba-Ca-Cu-O系酸化物(具体的には $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ;  $n=1, 2$ または3)などを製造することができる。

また基板の材料は特に限定されないが、例えば石英板、サファイヤ、シリコン、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどを用いることができる。

以下にこの発明の製造方法の具体的な実施例を記す。

#### [実施例1]

#### [実施例2]

第1図に示すような装置を用いて、Y-Ba-Cu-O系酸化物からなる超電導薄膜を次のように形成した。

原料金属の塩の水溶液としては、硝酸イットリウム 0.3 mol/l、硝酸バリウム 0.6 mol/l、硝酸銅 0.9 mol/lの混合塩水溶液を用い、また第1キャリアガスとしてはアルゴンガス 100 ml/min、第2キャリアガスとしては酸素ガス 450 ml/minを用いた。噴霧器としては超音波噴霧器を用い、その超音波出力は25Wとした。また酸素プラズマ発生用のマイクロ波出力は400Wとし、系内圧力は75Torrとした。基板としては酸化マグネシウムを用い、その基板をプラズマ直下に配置して、抵抗加熱するようにした。なお基板温度は約875℃である。

上記の条件により5時間の処理を行なったところ、基板上に厚さ3.2μmの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜が生成された。その薄膜の超電導臨界温度を調べたところ、 $T_c(0n)$ は79.0K、 $T_c(\text{End})$ は

第1図に示すような装置を用いて、Y-Ba-Cu-O系酸化物からなる超電導薄膜を次のように形成した。

原料金属の塩の水溶液としては、硝酸イットリウム 0.1 mol/l、硝酸バリウム 0.2 mol/l、硝酸銅 0.3 mol/lの混合塩水溶液を用い、また第1キャリアガスとしては酸素ガス 300 ml/min、第2キャリアガスとしては酸素ガス 200 ml/minを用いた。噴霧器としては超音波噴霧器を用い、その超音波出力は25Wとした。また酸素プラズマ発生用のマイクロ波出力は400Wとし、系内圧力は45Torrとした。基板としては酸化マグネシウムを用いて、その基板を酸素プラズマ中に配置して、プラズマのみにより基板を加熱するようにした。なお基板温度は約880℃であった。

上記の条件により3時間の処理を行なったところ、基板上に厚さ1.2μmの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜が生成された。その薄膜の超電導臨界温度を調べたところ、 $T_c(0n)$ は79.0K、 $T_c(\text{End})$ は74.5Kであった。

74.5Kであった。

#### [実施例3]

第1図に示すような装置を用いて、Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物からなる超電導薄膜を次のように形成した。

原料金属の塩の水溶液としては硝酸ビスマス 0.1 mol/l、酢酸ストロンチウム 0.1 mol/l、硝酸カルシウム 0.1 mol/l、酢酸銅 1.8 mol/lの混合塩水溶液を用い、また第1キャリアガスとしては酸素ガス 300 ml/min、第2キャリアガスとしては酸素ガス 200 ml/minを用いた。噴霧器としては超音波噴霧器を用い、その超音波出力は25Wとした。また酸素プラズマ発生用のマイクロ波出力は400Wとした。基板としては酸化マグネシウムを用い、その基板をプラズマ直下に配置して、高周波加熱するようにした。なお基板温度は約925℃である。

上記の条件によって6時間処理を行なったところ、基板上に厚さ5.8μmの $\text{Bi}_4(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_6\text{Cu}_4\text{O}_y$  ( $2 < y <$

3)の薄膜が生成された。その薄膜の超電導臨界温度を調べたところ $T_c(0n)$ は80.5k、 $T_c(\text{End})$ は76.3kであった。

#### 発明の効果

この発明の超電導薄膜の製造方法によれば、酸化物セラミック系の超電導薄膜を基板上に形成するにあたり、原料金属を含む塩の水溶液を噴霧し、その霧状の液滴を酸素プラズマ中に供給して基板上に堆積させることにより、原料金属を含む塩の酸化による超電導酸化物の生成と基板上への薄膜生成とが一工程で同時的もしくは連続的になされるため、超電導薄膜生成のための処理工程を従来よりも格段に少なくして、その製造コストを従来よりも格段に低くすることができ、また全処理が気相でおこなわれるため量産化も容易に行なうことができる。さらにこの発明の製造方法においては、原料金属を含む塩の水溶液の霧状の液滴が、極めて酸化性の強い酸素プラズマによって酸化されて超電導酸化物が生成されるため、未酸化の金属が薄膜中に含まれるおそれが少なく、そのため

超電導特性の優れた薄膜を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の製造方法を実施する装置の一例を概略的に示す略解図である。

1…原料金属を含む塩の水溶液、 2…噴霧器、  
3…第1キャリアガス、 4…反応管、 5…第2キャリアガス、 9…酸素プラズマ、 10…基板。

出願人 東洋酸素株式会社

代理人 弁理士 豊田武久

(ほか1名)

第1図

